

Е. В. Овчинников канд. техн. наук, доц.

Гродненский государственный университет им. Янки Купалы, Беларусь

Тел./факс. +375(152) 484421, e-mail: ovchin_1967@mail.ru

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ХРОМА, МОДИФИЦИРОВАННЫХ НИЗКОРАЗМЕРНЫМИ ЧАСТИЦАМИ, ПОЛУЧЕННЫМИ ЛАЗЕРНОЙ АБЛЯЦИЕЙ

Рассмотрены структура, морфология и физико-химические характеристики низкоразмерных частиц, получаемых лазерной абляцией в зависимости от условий формирования. Изучены процессы формирования данных частиц при воздействии на твердые тела, находящиеся в жидкой среде. Показано, что введение активированного низкоразмерного политетрафторэтилена в стандартный электролит на базе шестивалентного хрома приводит к снижению коэффициента трения. Установлено, что модифицирование низкоразмерными частицами политетрафторэтилена хромового электролита приводит к увеличению коррозионной стойкости покрытий.

Ключевые слова: электролит, лазерное излучение, структура, свойства, наночастицы.

Y. V. Auchynnika

STRUCTURE AND PROPERTIES OF COMPOSITE ELECTROPLATING CHROMIUM-BASED, MODIFIED LOW-DIMENSIONAL PARTICLES PRODUCED BY LASER ABLATION

The structure, morphology and the physical and chemical characteristics of low-dimensional particles produced by laser ablation, depending on the formation conditions. The processes of forming the particles when exposed to solids in the liquid are studied. It is shown that administering activated in low-dimensional polytetrafluoroethylene standard electrolyte based on hexavalent chromium results in lower friction coefficient. It was found that modification of low-dimensional particles with electrolyte polytetrafluoroethylene causes an increase in the corrosion resistance of the coatings.

Keywords: electrolyte, laser radiation, structure, properties, nanoparticles

1. Введение.

Композиционные покрытия (КП), получаемые в том числе электролитическим осаждением металлов, совмещают свойства базовых материалов, из которых формируется защитный слой. Если защитный слой формируется из металлов, то тогда композиционные покрытия имеют высокую электропроводность, пластичность, теплопроводность и т.п. В случае, когда покрытие формируется из неметаллов (керамика, полимеры), то тогда покрытия могут обладать высокими жаропрочными свойствами, химической стойкостью, антифрикционными характеристиками [1,2]. Стандартными электролитическими покрытиями, которые с середины прошлого века широко применяются в машиностроении, являются - Cr, Ni, Fe. В настоящее время достаточно хорошо развита технология электроосаждения композиционных электрохимических покрытий на основе выше приведенных металлов [1, 2]. При формировании покрытия получают матрицу основного металлического материала, в которой стохастически распределены частицы модификатора: оксиды, бориды, карбиды, сульфиды, частицы полимеров и т.д. В работах [1, 2] показано, что модификация покрытий дисперсными частицами второй фазы значительно увеличивает их износостойкость. Представляет интерес модификация электролита, в частности хромового, в состав которого вводятся частицы органических и неорганических соединений, полученных в результате локального диспергирования

путем воздействия лазерного излучения на блочные образцы, находящиеся в электролите или в водном растворе.

Целью данной работы является изучение кинетики формирования многослойных композиционных покрытий на базе электролитического хрома, модифицированного низкоразмерными частицами полимерных материалов и фторсодержащими олигомерами и полимерами, во взаимосвязи с их эксплуатационными свойствами. Композиционные покрытия на основе электролитического хрома, модифицированного кластерами низкоразмерными углеродными кластерами, полимерными частицами получали из стандартной ванны, содержащей оксид хрома и серную кислоту. Низкоразмерные полимерные частицы получали путем воздействия высокоэнергетического лазерного воздействия на полимерную мишень, находящуюся в хромовом электролите. Для поддержания постоянной концентрации модифицирующей добавки в электролите ванна была снабжена мешалкой со скоростью перемешивания 80 об/мин. Температуру электролита в ванне регулировали с помощью специального нагревающего устройства. Поверхность хромалмазных покрытий дополнительно обрабатывали фторсодержащими олигомерами марки «Фолеокс» общей структурной формулой $R-R_f$, где R_f - фторсодержащий радикал (Ф-1, Ф-14, Ф-АК1). Низкоразмерные частицы полимерных материалов получали путем высокоэнергетического воздействия (лазерное излучение) на блочные образцы. Концентрация частиц в электролите изменялась от 0,01 % масс. до 1 % масс. Особенности строения покрытий исследовали методом атомной силовой микроскопии (АСМ) на микроскопе NT-206 и с помощью растрового электронного микроскопа MiraTESCAN с разрешающей способностью 10 – 25 А. Исследование структуры композиционных покрытий проводили методами рентгеноструктурного анализа и ИК-спектроскопии МНПВО. Триботехнические испытания проводили на машинах трения, реализующих схему испытаний «вал-частичный вкладыш», «лента-вал» при скоростях скольжения 0,1 – 1 м/с и удельных нагрузках 0,1 – 2000 Н. Микротвердость покрытий определяли по стандартной методике на приборе ПМТ-3. Коррозионные испытания проводили согласно [3]. Адгезионные характеристики композиционных электролитических покрытий оценивали методом «скретч»-анализа, на специализированном оборудовании. Исследование структуры слоев фолеоксов, адсорбированных на подложке из электролитического хрома проводили с использованием метода ИК-спектроскопии НПВО.

Проведенные исследования по изучению морфологии частиц, полученных при воздействии лазерного излучения в среде электролита, показали наличие развитой морфологии (рисунки 1-3).

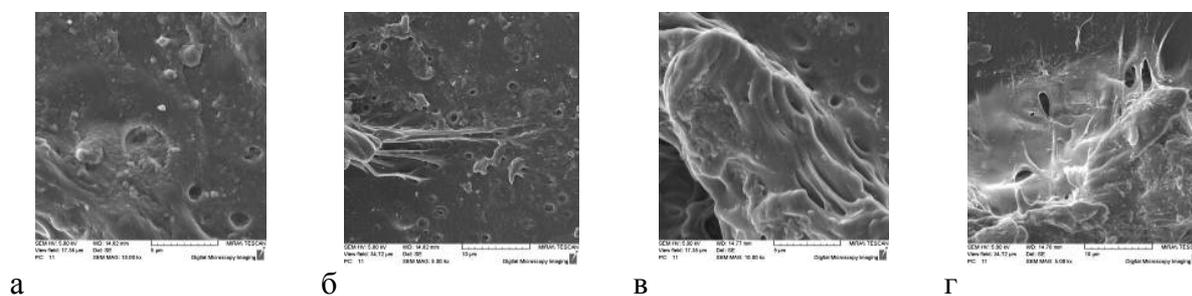


Рис.1. Морфология частиц полиэтилентерефталата, получаемых при лазерном воздействии в среде жидкого электролита а, б – 1 импульс, в, г – 5 импульсов

Была изучена морфология частиц полиэтилентерефталата, полученных воздействием лазерного излучения в среде стандартного хромового электролита. Применялось

лазерное излучение с длиной волны 532 нм, $\tau = 16$ нс, энергией в импульсе 100 мДж. Количество импульсов изменялось от одного до 10. Морфология частиц представлена на рисунке 1. Исходя из полученных данных видно, что с увеличением количества импульсов наблюдается увеличение значений удельной поверхности, что может свидетельствовать об увеличении активности данных частиц.

Аналогичные исследования были проведены для полиэтилена, подвергнутого воздействию лазерного излучения в среде стандартного хромового электролита. Применялось лазерное излучение с длиной волны 532 нм, $\tau = 16$ нс, энергией в импульсе 100 мДж. Количество импульсов изменялось от одного до 10. Морфология частиц представлена на рисунке 2.

Применение лазерного диспергирования для получения дисперсных частиц полиэтилена приводит к формированию наноразмерных объектов глобулярной формы, размеры которых находятся в области $\sim 100 - 200$ нм. Однако преобладающей фазой являются частицы с высокой удельной поверхностью или их агломераты с латеральным размером от 400 нм до 2 мкм. Увеличение значений энергии воздействия лазерного излучения приводит к уменьшению значений дисперсности получаемых частиц (рисунок 2 в, г). В связи с тем, что полиамиды являются полимерными материалами, которые широко распространены в качестве конструкционных в машиностроении, была изучена морфология частиц полиамида, полученных воздействием лазерного излучения в среде стандартного хромового электролита. Применялось лазерное излучение с длиной волны 532 нм, $\tau = 16$ нс, энергией в импульсе 100 мДж.

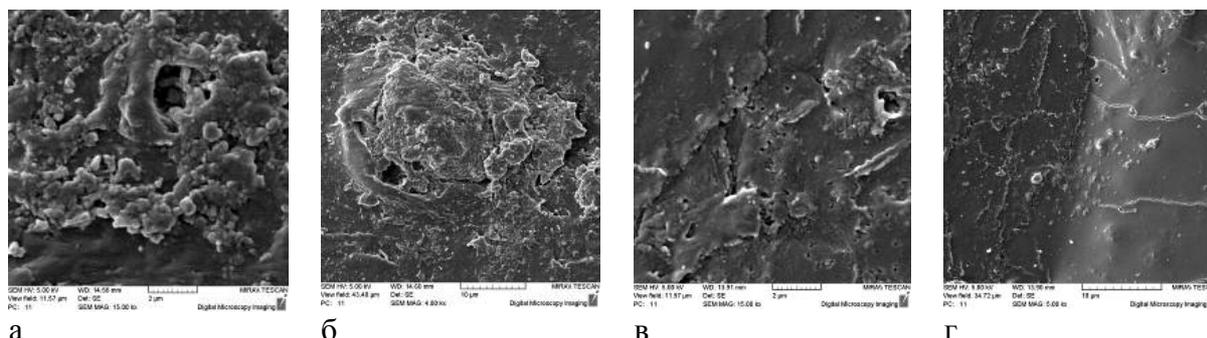


Рис.2. Морфология частиц полиэтилена, получаемых при лазерном воздействии в среде жидкого электролита а, б – 1 импульс, в, г – 5 импульсов

Количество импульсов изменялось от одного до 10. Морфология частиц представлена на рисунке 3. Применение лазерного излучения для формирования частиц в среде электролита при небольших значениях лазерного излучения приводит к получению низкоразмерных частиц. Увеличение значений энергий лазерного излучения для обработки полиамида в среде электролита формирует частицы с размером, находящимся в микронной области. Таким образом, лазерное излучение приводит к формированию частиц с различной морфологией, которая зависит от типа подложки и значений энергии воздействия. Основным видом получаемых частиц являются «чешуйки». Исходя из полученных данных, видно, что с увеличением количества импульсов наблюдается уменьшение значений дисперсности получаемых частиц

В ряде случаев, в частности для полиэтилена, при высоких значениях воздействия энергии наблюдается формирование глобулярных структур. Модифицирование данными частицами электролита, предназначенного для получения твердых хромовых покрытий, приводит к различным по морфологии электролитическим осадкам.

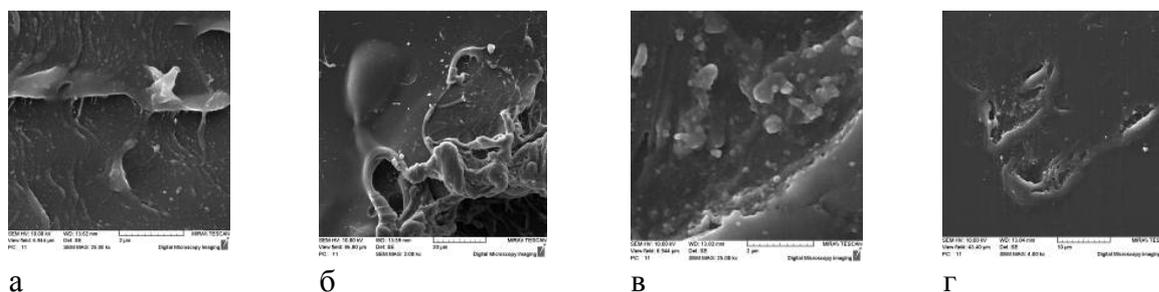


Рис.3. Морфология частиц полиамида, получаемых при лазерном воздействии в среде жидкого электролита а, б – 1 импульс, в, г – 5 импульсов.

На рисунке 4 представлена морфология поверхности электролитических покрытий хрома, содержащих в своей структуре облученные частицы политетрафторэтилена. Введение низкоразмерных частиц политетрафторэтилена приводит к уменьшению размеров зерен в хромовом покрытии, наблюдается включение агломератов политетрафторэтилена в структуру покрытия (рисунок 4 в). Наличие данных агломератов должно выполнять роль смазочного материала при трении хромового покрытия, возможно формирование устойчивого разделительного слоя, способного к многократному передеформированию без разрушения. Применение данных частиц при получении электролитического хромового покрытия приводит к увеличению значений микротвердости на 15 % - 17 %.

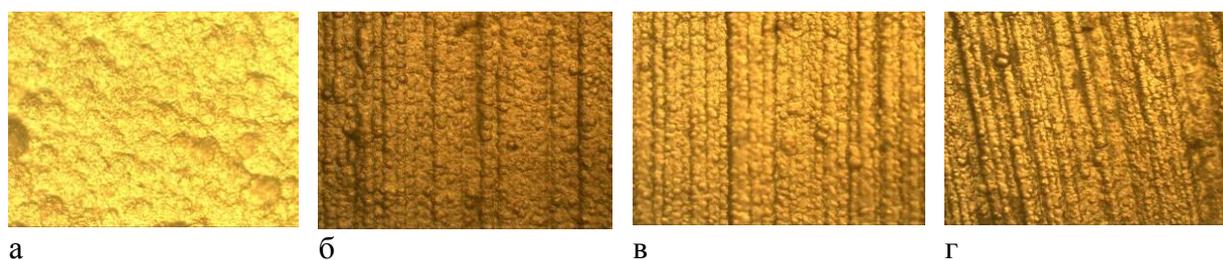


Рис.4. Морфология электролитических хромовых покрытий, модифицированных частицами политетрафторэтилена, полученными лазерным воздействием в водной среде а – исходное покрытие, б – 0,4 % мас. модифицированного политетрафторэтилена, в – 0,8 % мас. модифицированного политетрафторэтилена, г – 1,7 % мас. модифицированного политетрафторэтилена

Эффект уменьшения зерна электролитических покрытий хрома наблюдается при введении других полимерных частиц полученных абляцией в водном растворе (рисунок 5-6).

Изменение морфологии и размеров зерен электролитического хрома, модифицированного низкоразмерными частицами политетрафторэтилена, полиамида, полиэтилентерефталата (полученными в результате лазерного диспергирования), должно приводить к изменению адгезионных, триботехнических, прочностных характеристики исследуемых покрытий.

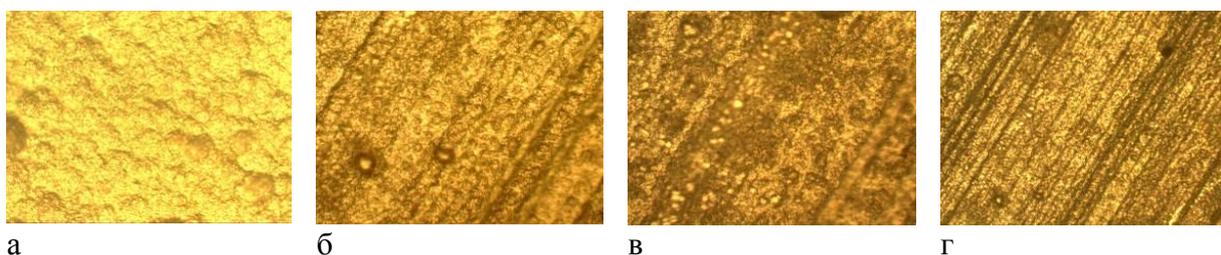


Рис.5. Морфология электролитических хромовых покрытий, модифицированных частицами полиамида, полученными лазерным воздействием в водной среде а – исходное покрытие, б –0,4 % мас. модифицированного полиамида, в –0,8 % мас. модифицированного полиамида, г –1,7 % мас. модифицированного полиамида.

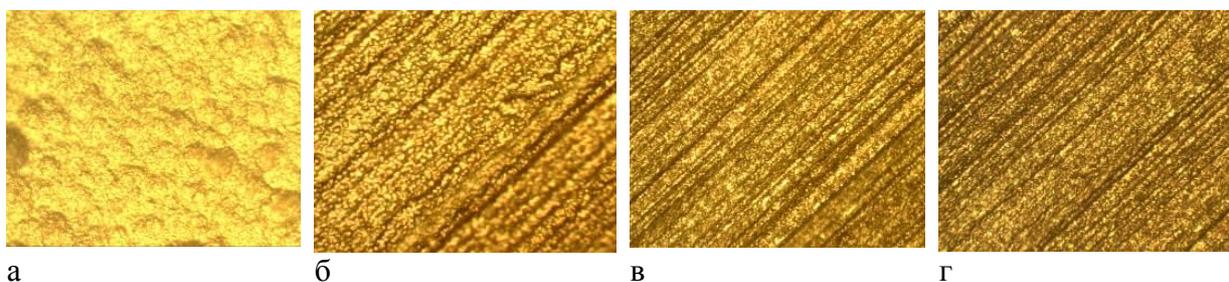


Рис. 6. Морфология электролитических хромовых покрытий, модифицированных частицами полиэтилентерефталата, полученными лазерным воздействием в водной среде а – исходное покрытие, б –0,4 % мас. модифицированного полиэтилентерефталата, в –0,8 % мас. модифицированного полиэтилентерефталата, г –1,7 % мас. модифицированного полиэтилентерефталата

На рис. 6 представлены физико-механические характеристики электролитических покрытий, модифицированных активированными частицами политетрафторэтилена, полиэтилентерефталата, полиамида.

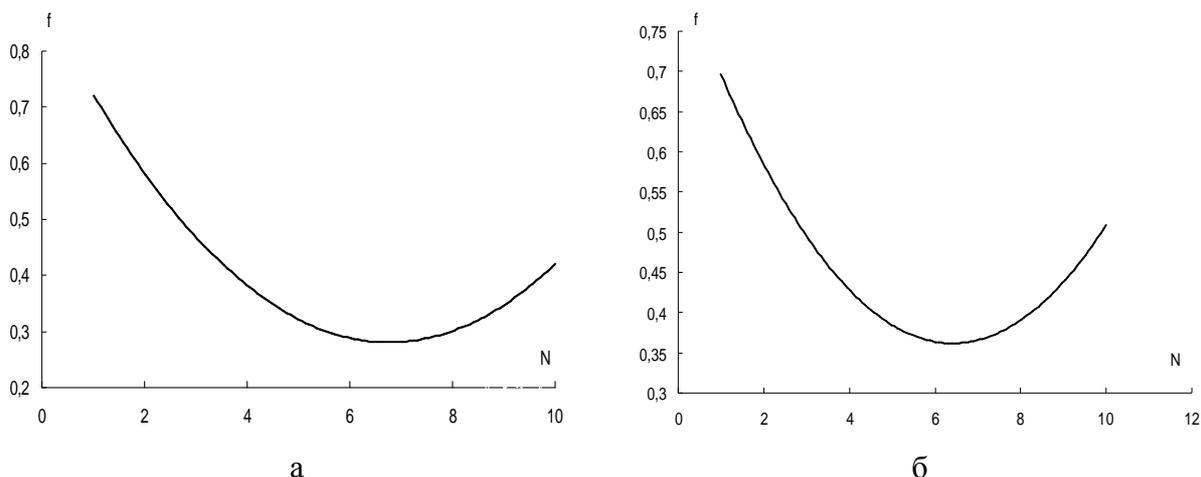


Рис. 7. Зависимость коэффициента трения хромового покрытия от величины нормальной нагрузки а - исходное покрытие, б - модифицированного 0,4 % масс. политетрафторэтилена.

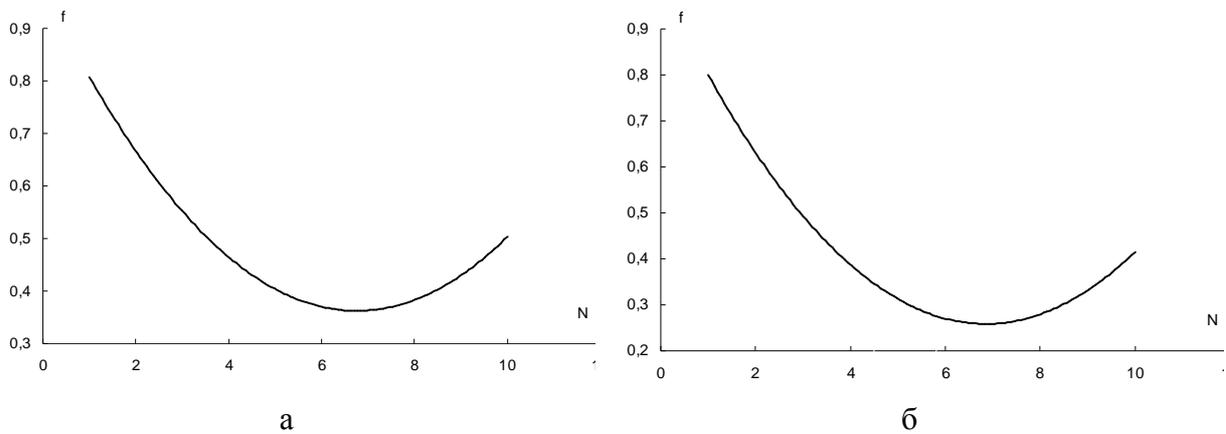


Рис. 8. Зависимость коэффициента трения хромового покрытия, от величины нормальной нагрузки. а - покрытие, модифицированное 0,8 % масс. политетрафторэтилена; б - покрытие модифицированное 1,7 % масс. политетрафторэтилена

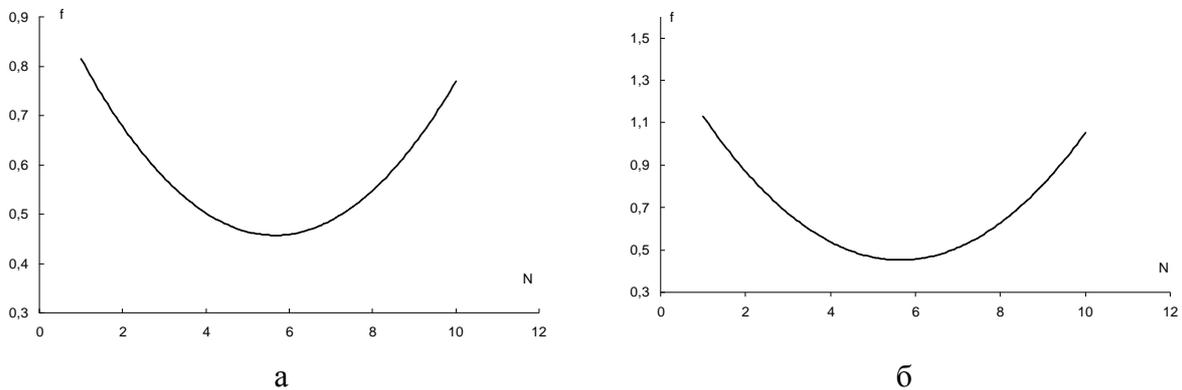


Рис. 9 Зависимость коэффициента трения хромового покрытия, от величины нормальной нагрузки а - покрытие, модифицированное 0,4 % масс. полиэтилентерефталата; б - покрытие, модифицированное 0,8 % масс. полиэтилентерефталата, от величины нормальной нагрузки

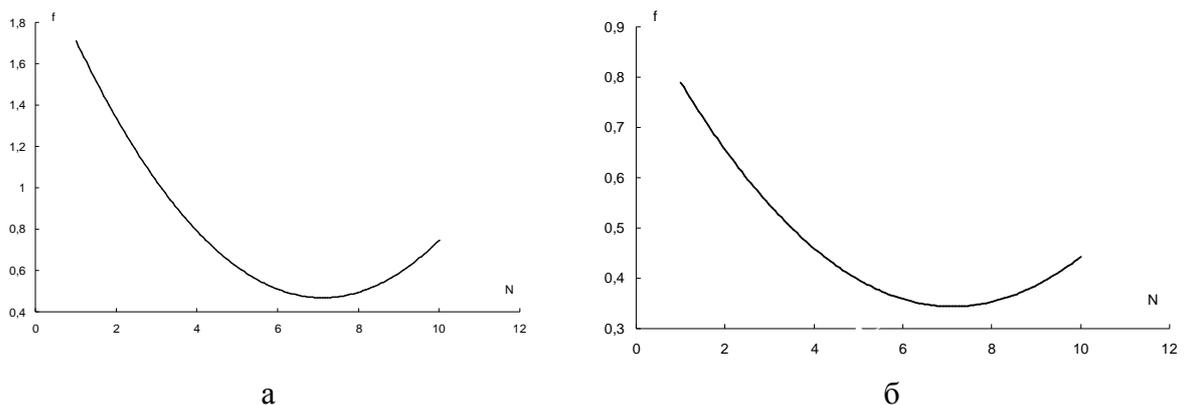


Рис. 10. Зависимость коэффициента трения хромового покрытия, от величины нормальной нагрузки а - покрытие, модифицированное 1,7 % масс. полиэтилентерефталата; б - покрытие, модифицированное 0,4 % масс. полиамида, от величины нормальной нагрузки

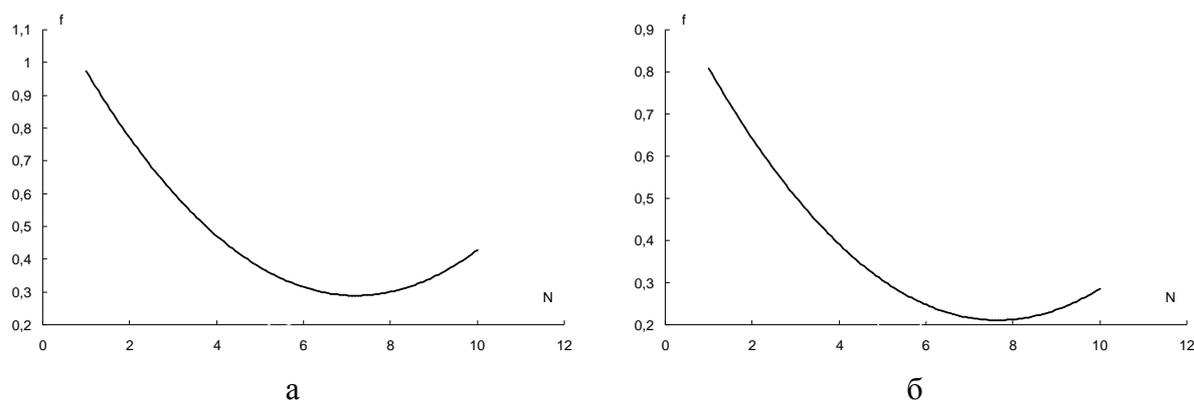


Рис. 11. Зависимость коэффициента трения хромового покрытия, от величины нормальной нагрузки а - покрытие, модифицированное 0,8 % масс. полиамида; б - покрытие, модифицированное 1,7 % масс. полиамида.

Таким образом, видно, что введение низкоразмерных частиц, полученных лазерной абляцией в водном растворе, в общем случае приводит к снижению коэффициента трения. Это обусловлено тем, что низкоразмерные частицы увеличивают количество центров кристаллизации хрома на поверхности стальной подложки, одновременно выступая в роли антифрикционных допинговых модификаторов. Наибольший эффект уменьшения коэффициента трения дают низкоразмерные частицы, полученные лазерной абляцией, такие как: полиамид, политетрафторэтилен.

Введение низкоразмерных частиц в электролит приводит к изменению адгезионных характеристик. Проведенные методом скретч-анализа исследования модифицированных хромовых покрытий, осажденных на стальной подложке, приведены на рисунках 11-13.

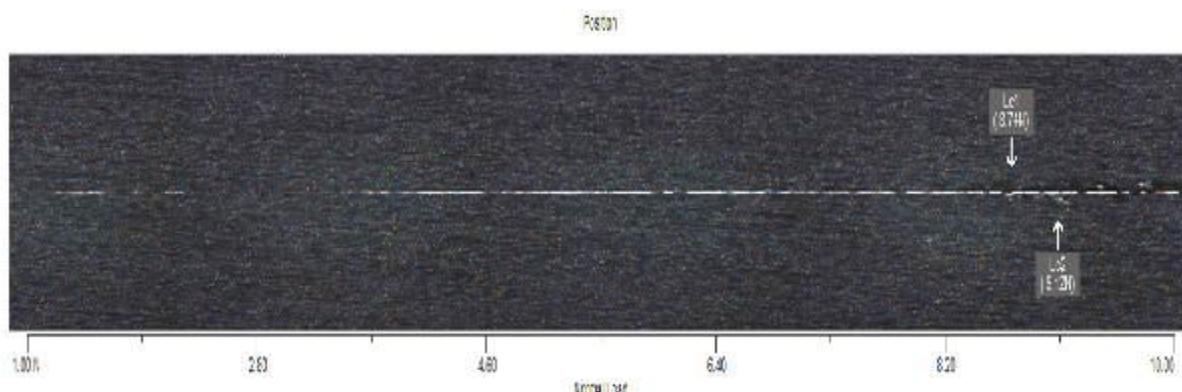


Рис. 12 Зависимость адгезионной прочности хромового покрытия от значений нормальной нагрузки

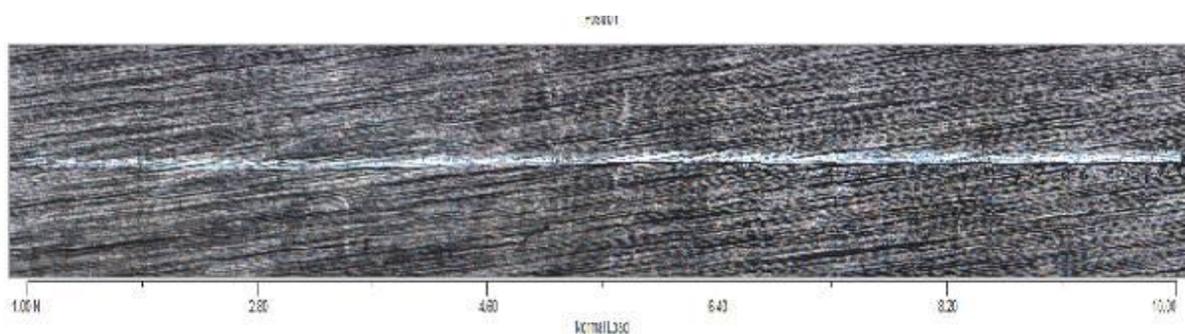


Рис. 13. Зависимость адгезионной прочности хромового покрытия, модифицированного низкоразмерными абляционными частицами политетрафторэтилена (1,7 % масс.), от значений нормальной нагрузки

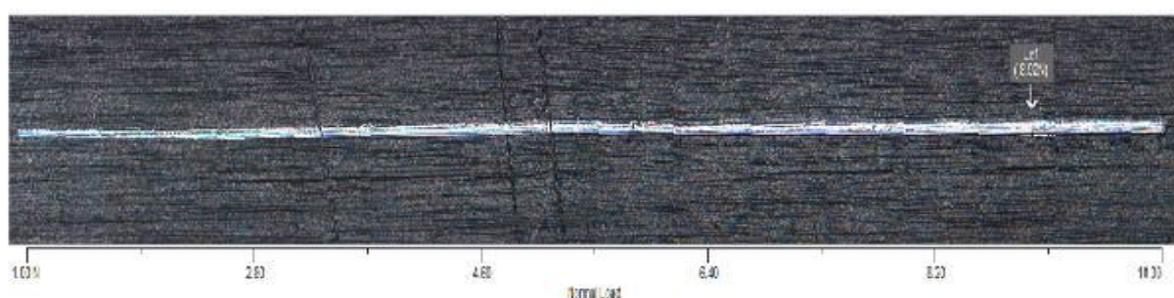


Рис. 14. Зависимость адгезионной прочности хромового покрытия, модифицированного низкоразмерными абляционными частицами полиэтилентерефталата (1,7 % масс.), от значений нормальной нагрузки

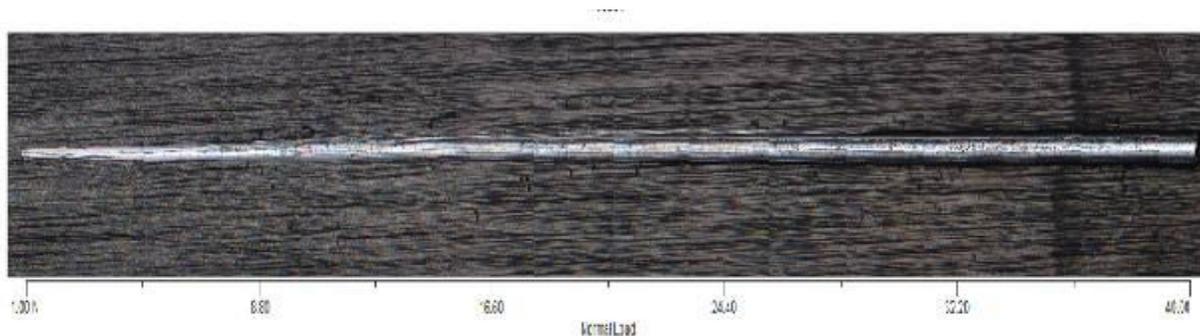


Рис.15. Зависимость адгезионной прочности хромового покрытия, модифицированного низкоразмерными абляционными частицами полиамида (1,7 % масс.), от значений нормальной нагрузки

Перспективным направлением в области снижения износа и защиты от коррозионно-механического изнашивания трибологических узлов оказалось применение специальных защитных покрытий. Основными методами получения таких покрытий являются плазмохимические, электрохимические, растворные технологии, методы псевдооживления полимерных и олигомерных компонент [198-199]. Морфологические особенности низкоразмерных модификаторов, получаемых путем диспергирования блочного образца лазерным излучением, представлены на рисунке 15.

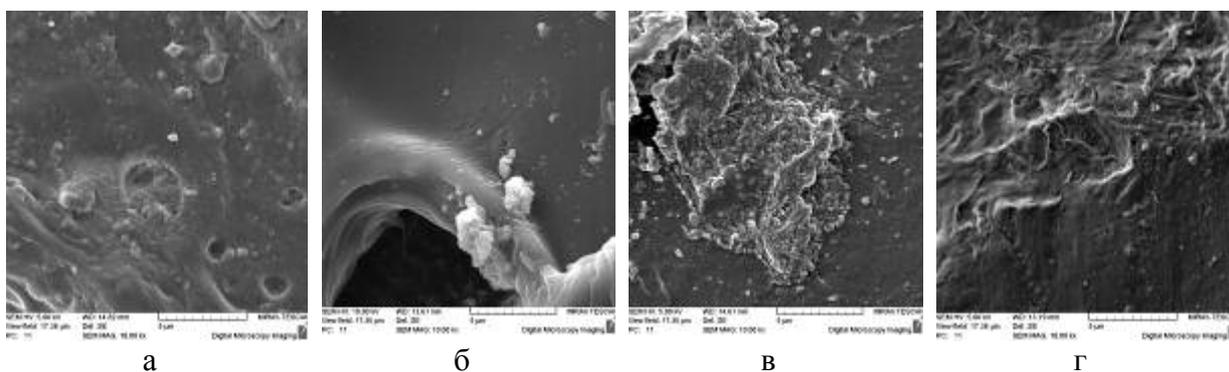


Рис.16. Морфология частиц полимеров, полученных лазерным диспергированием объемных образцов а - полиэтилентерефталат, б - полиамид, в - полиэтилен, г - политетрафторэтилен

Методом ИК-спектроскопии НПВО установлено, что основные полосы поглощения низкоразмерных частиц политетрафторэтилена, полученных с применением лазерного диспергирования, находятся в той же области, что и для ФСО Ф-1, Ф-14 и Ф-А – $700 - 1700 \text{ см}^{-1}$. Полоса поглощения при 900 см^{-1} может быть отнесена к поглощению CF_3 - групп макромолекул ФСО. Полосы поглощения в области $1130 - 1340 \text{ см}^{-1}$ принадлежат колебаниям связей C-F и C-F₃. В отличие от Ф-АК1 и Ф-1, в спектре Ф-14 на подложке из электролитического хрома, модифицированного УДА, наблюдается дополнительная полоса в области 1340 см^{-1} . Эта полоса поглощения отсутствует в спектрах пленок Ф-14 нанесенных на подложки из меди, алюминия, железа. На рис. 17 представлена характерная морфология электролитических покрытий, модифицированных фторсодержащими соединениями, находящимися в различном агрегатном состоянии.

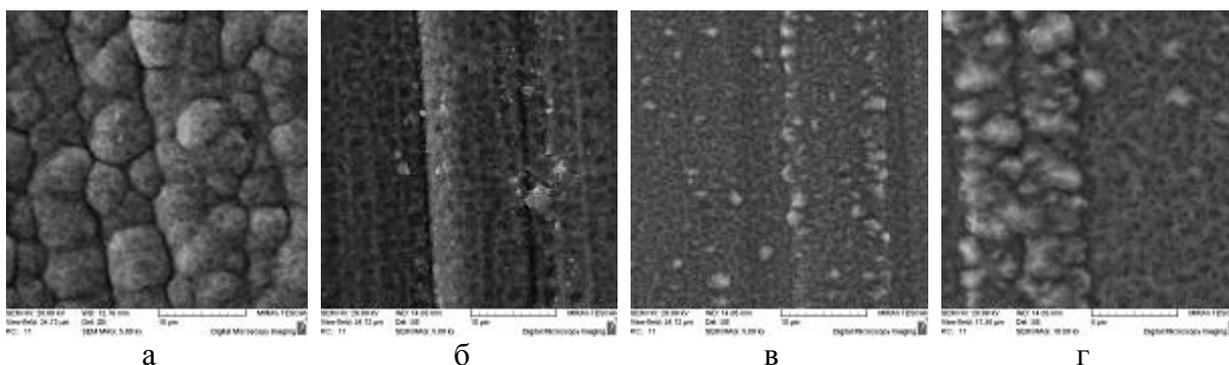


Рис. 17. Морфология электролитических покрытий хрома, модифицированных фторсодержащими соединениями а - исходное покрытие, б - концентрация раствора ФСО в электролите 3 % масс., в - концентрация раствора ФСО в электролите 7 % масс., полиэтилен, г - концентрация частиц политетрафторэтилена, полученного лазерным диспергированием, 0,1 % масс.

Введение фторсодержащих олигомеров в виде раствора в хромовый электролит приводит к уменьшению размеров зерен хрома, что должно привести к увеличению значений микротвердости. С увеличением концентрации раствора фторсодержащего олигомера в электролите (рисунок 17, в) увеличивается размер зерен, что может сопровождаться снижением значений микротвердости и адгезионной прочности.

Обычно в пленках фторсодержащих олигомеров на металлических подложках проявляются ориентационные эффекты. Одним из механизмов, объясняющих эффект ориентации ФСО на поверхности металла, является изменение в процессе механической обработки свойств и структуры приповерхностных слоев. Характер этих изменений, распространяющихся нередко на значительную глубину (до нескольких микрон), зависит от исходных свойств металла, от метода механической обработки и режима.

Выводы.

Таким образом, исходя из полученных данных, можно сделать вывод о том, что при нанесении фторсодержащих олигомеров на поверхность или при введении в объем покрытия из электролитического хрома происходит образование нанокomпозиционных покрытий. При этом в результате хемсорбционного взаимодействия пленки фторсодержащих олигомеров с металлом подложки возможно “залечивание” микродефектов поверхности, являющихся источниками коррозионно-механического изнашивания. Существует пороговая концентрация модификатора, при превышении которого модифицирующий эффект резко уменьшается, а в ряде случаев приводит к ухудшению физико-механических параметров. Исходя из полученных данных, показано, что введение активированного низкоразмерного политетрафторэтилена в стандартный электролит на базе шестивалентного хрома приводит к снижению коэффициента трения. Это обусловлено, скорее всего, образованием устойчивой пленки на границе трения, способной к многократному передеформированию без разрушения. Установлено, что модифицирование низкоразмерными частицами политетрафторэтилена хромового электролита приводит к увеличению коррозионной стойкости покрытий за счет интенсификации эффекта гидрофобности поверхностных слоев электролитических покрытий. В ходе проведенных исследований установлено, что введение ультрадисперсных кластеров Al_2O_3 ухудшает коррозионные свойства покрытий.

ЛИТЕРАТУРА

1. Власов В. М. Работоспособность упрочненных трущихся поверхностей. / В. М. Власов. – М.: Машиностроение, 1987. – 304 с.
2. Многокомпонентные диффузионные покрытия. / Л. Г. Ворошин [и др.] - Минск: Наука и техника, 1974. – 292 с.
3. Единая система защиты от коррозии и старения. Покрытия металлические и неметаллические неорганические. Метод оценки коррозионных поражений: ГОСТ 9.311-87. – Введ. 01.07.1988. – М.: Государственный комитет СССР по стандартам: Издательство стандартов, 1987. – 16 с.
4. Овчинников Е. В. Тонкие пленки фторсодержащих олигомеров: основы синтеза, свойства и применение / Е. В. Овчинников, В. А. Струк, В. А. Губанов. – Гродно: ГГАУ, 2007. – 326 с.
5. Триботехнические характеристики композиционных многослойных покрытий / Е. В. Овчинников [и др.] // Трение и износ. 2000. – Т.21, № 2. – С. 147 – 155.

Поступила в редколлегию 26.01.2016 г.